

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In the application of: Lyons et al.

Serial No.: 10/693,845

Filed: 10/20/2003

For: PLATINUM-IMPREGNATED HYDROUS TIN OXIDE CATALYSTS

Examiner: Dove, Tracy Mae

Art Group Unit: 1745

DECLARATION UNDER 37 C.F.R. § 1.132 OF KAREN SWIDER-LYONS

I, Dr. Karen Swider-Lyons, hereby declare that:

1. I am a co-inventor of the invention claimed in the above-identified patent application (“application”).
2. My position is that of Head of the Alternative Energy Section (Code 6113) at the US Naval Research Laboratory. My primary fields of research include materials science. My CV is attached. I consider myself qualified to testify as an expert in the field of materials for electrochemical and catalysis applications.
3. I have reviewed the application, the rejection in the application of 10/09/2007, Watanabe et al. (*J. Electrochem. Soc.*, **130**(1), 59-64 (1983), “Watanabe”), Gardner et al., (*J. Phys. Chem.*, **95**, 835-883 (1991), “Gardner”), Watanabe et al. (US 5,922,487, “Watanabe 487”), and Katayama et al. (*J. Phys. Chem.*, **84**, 376-381 (1980), “Katayama”).
4. In the work underlying the application, the electrocatalytic properties of Pt on hydrous SnO₂ were studied. Hydrous SnO₂ is also referred to tin oxide hydroxide. As part of that study, crystallographic studies of the claimed Pt-SnO_x · yH₂O materials were done. The characterization measurements were reported in an annual report for the Department of Energy (K. Swider Lyons, P.J. Bouwman, N. Ugarte, W. Dmowski, “Low-Platinum Catalysts for Oxygen Reduction at Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes,” 2003 Annual Progress Report, Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies, U.S. Department of Energy Efficiency and Renewable Energy, 2003, IV-231-234, attached).
5. The structure of the claimed Pt-SnO_x · yH₂O (or Pt-Sn hydroxide) is based on distorted and disordered Sn₆O₄(OH)₄ hydroxide, known as tin oxide hydroxide. (See Abrahams, et al, *Acta. Crystallogr., Sec C*, **52**(1), 286-288 (1996), attached). Such clusters are show in Figure 1 below, which were derived from crystallographic measurements of the Pt-SnO_x · yH₂O materials.

The structure of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ can be described as a bcc packing of Sn_6O_8 clusters (Figure 1a), linked together with microporous channels (see the voids in Figure 1b).

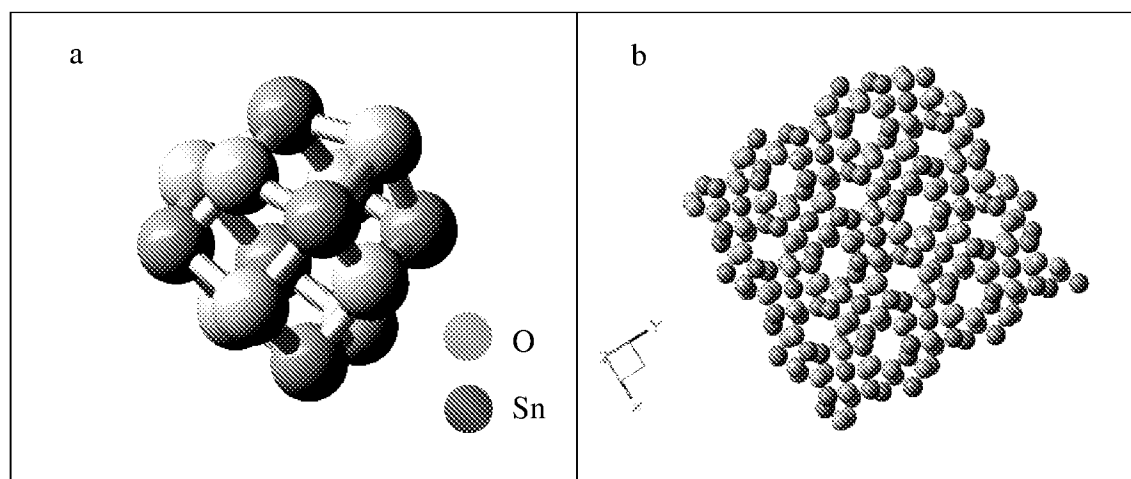


Figure 1. The structure of tin oxide hydroxide as measured from NRL's Pt-tin oxide materials
(a) Sn_6O_8 cluster building blocks, and (b) $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$

6. In contrast, Watanabe and Gardner disclose Cassiterite SnO_2 that has a hydrous layer on its surface. The structure of Cassiterite is shown in Figure 2 below (see reference: Baur, *Acta Crystallographica*, **9**, 515-520 (1956), attached). This has a rutile structure, and is compact with no micropores, and is thus distinct from the presently claimed tin oxide hydroxide structure. Most oxides are hydrophilic, and thus have a layer of water on their surfaces at temperatures below $\sim 100^\circ\text{C}$, but the hydrophilic layer has no effect on the long-range crystallographic properties of the material.

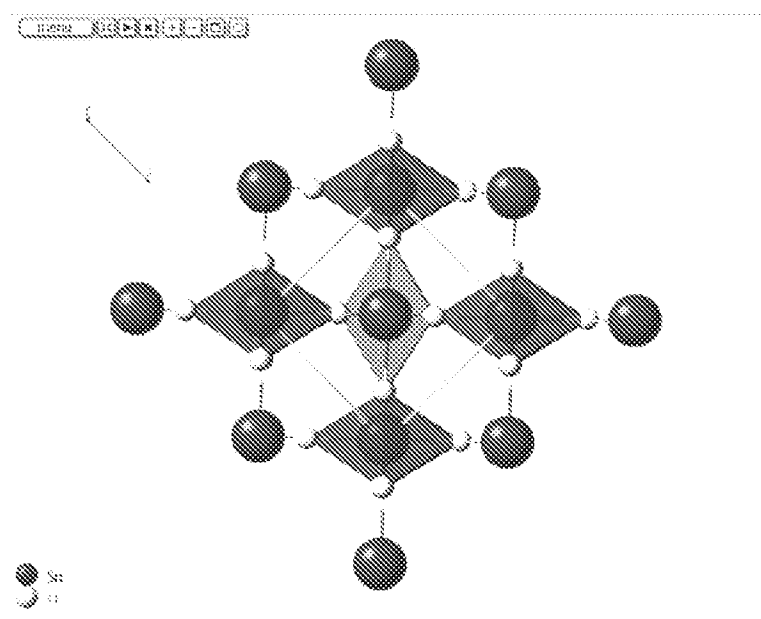


Figure 2. Structure of Cassiterite SnO_2 (taken from the following web site:

<http://webmineral.com/data/Cassiterite.shtml>)

7. A material's properties are highly dependent on its crystal structure. There are thousands of references pointing out the difference between the properties of different polymorphs of the same composition. Thus, any expert can easily defend that the structure and catalytic properties of a tin oxide material with the claimed composition will be different from that of the SnO_2 of Watanabe and Gardner with a layer of water on its surface.

8. I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true, and further that these statements are made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Date

Karen Swider-Lyons

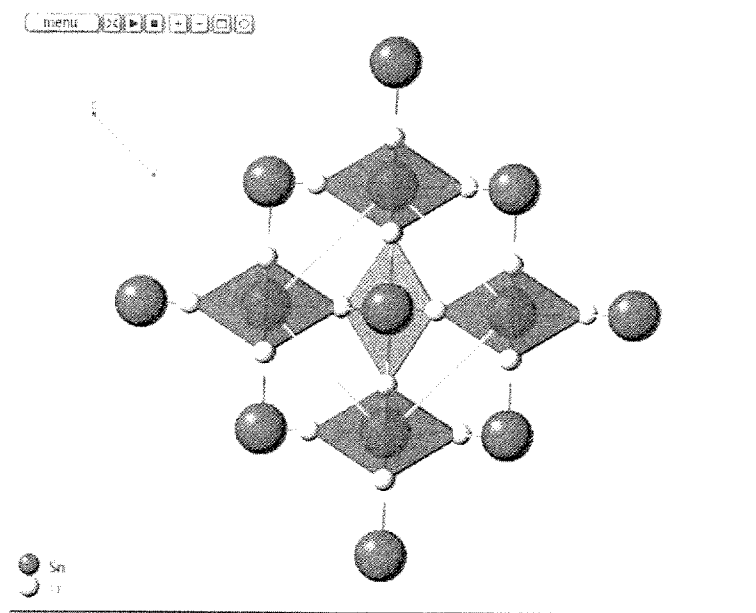


Figure 2. Structure of Cassiterite SnO_2 (taken from the following web site:

<http://webmineral.com/data/Cassiterite.shtml>)

7. A material's properties are highly dependent on its crystal structure. There are thousands of references pointing out the difference between the properties of different polymorphs of the same composition. Thus, any expert can easily defend that the structure and catalytic properties of a tin oxide material with the claimed composition will be different from that of the SnO_2 of Watanabe and Gardner with a layer of water on its surface.

8. I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true, and further that these statements are made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

28 Feb 2008
Date

Karen Swider-Lyons
Karen Swider-Lyons

Low-Platinum Catalysts for Oxygen Reduction at Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes

Karen Swider Lyons (Primary Contact), Peter J. Bouwman, Norma P. Ugarte

Naval Research Laboratory

Code 6171, Surface Chemistry Branch

Washington, DC 20375-5342

Phone: (202) 404-3314; Fax: (202) 767-3321; E-mail: karen.lyons@nrl.navy.mil

Wojtek Dmowski

Department of Materials Science and Engineering

University of Tennessee

Knoxville, TN 37996-1508

DOE Technology Development Manager: Nancy Garland

Phone: (202) 586-5673; Fax: (202) 586-9811; E-mail: Nancy.Garland@ee.doe.gov

Objectives

- Decrease the platinum content of the oxygen reduction catalysts in fuel cell cathodes to meet the DOE 2010 precious-metal-loading goals of 0.2 g/rated kW and electrode costs of \$5/kW.
- Achieve catalyst loadings of 0.02 mg Pt/cm² and stability greater than 5000 hours.
- Optimize catalyst performance for low overpotentials.

Technical Barriers

This project addresses the following technical barriers from the Fuel Cells section of the Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program Multi-Year R,D&D Plan:

- O. Stack Material and Manufacturing Cost
- P. Durability
- Q. Electrode Performance

Approach

- Disperse platinum on selected hydrous-oxide and hydrous-phosphate supports to enhance the proton transport to and catalytic activity of the platinum sites.
- Evaluate the electrochemical performance of the low-platinum catalysts in standardized half-cell and fuel-cell measurements.
- Perform stability studies of the catalysts in aggressive chemical solutions, in the presence of gaseous poisons, and in operating fuel cells.
- Identify the structure-property relationships of the active materials by studying nanoscale features with various characterization tools, including pair density function analysis of X-ray diffraction.
- Collaborate with industry and university contacts for independent evaluation of the catalysts.

Accomplishments

- Identified stable platinum/hydrous iron phosphate catalysts that have approximately 10× less platinum than the platinum/Vulcan carbon catalysts.
- Observed lack of adsorption of carbon monoxide on Pt-FePO_x catalysts in half-cell measurements.

- Developed new, stable platinum/hydrous tin-oxide catalysts that exhibit excellent electrochemical performance at 10× lower platinum loadings compared to a standard platinum/Vulcan carbon catalyst.
- Improved electrochemical testing methods (half cell and fuel cell) by internal developments and collaborations with industry.
- Operated fuel cells having cathode catalysts of either platinum iron phosphate or platinum tin oxide.
- Characterized nanoscale structure and platinum oxidation state of active phosphate and oxide catalysts.

Future Directions

- Continue to identify optimum platinum loadings of catalysts for maximum performance.
- Develop methods to make high surface-area, nanoscale particles of the phosphate and oxide catalysts.
- Test tolerance of the catalysts to poisons such as carbon monoxide and sulfur dioxide in the air streams of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs).
- Improve methods for the preparation of fuel cell cathodes having the new oxide and phosphate catalysts via research at the Naval Research Laboratory (NRL) and collaboration with industry.
- Test new catalysts in PEMFCs at NRL and with collaborators, and evaluate long-term stability.

Introduction

The cost of the fuel cells and imports of noble metals can be drastically reduced by using little or no Pt in fuel cell electrodes, thereby improving the commercialization potential of fuel cells. Researchers recognized years ago that the Pt content of PEMFC electrodes could be reduced by dispersing nanoscale Pt particles on a porous, electronically conductive media (Vulcan carbon) and adding a proton conducting media (a perfluorosulfonic membrane, Nafion[®])(1). When surrounded by Vulcan carbon and Nafion, the Pt serves more effectively as an electrocatalyst for hydrogen oxidation and oxygen reduction because there are ample transport paths for protons and electrons. Whereas the catalytic activity of the Pt is critical, the electrode reactions are mediated by the rate of the transport of the gases, protons, electrons and water to and from the Pt surfaces.

We are investigating three types of catalyst that may be able to serve as low-cost, stable electrodes in fuel cells: Pt-FePO_x, Pt-NbPO_x, and Pt-SnO_x. Selected hydrous phosphate and oxides can serve as catalytic supports for Pt because of their innate activity and their microporous or open-framework structures that enhance proton conduction (2). Hydrous iron phosphates are known as corrosion barriers, paint additives and friction coatings; anhydrous phosphate-based catalysts can be used for

direct conversion of methane into oxygenates and oxidative dehydrogenation (3); and lithiated FePO₄ is also being tested as a positive electrode in Li-ion batteries (4). Anhydrous Pt-SnO_x materials have been previously investigated for use in PEMFC anodes by other researchers (5), but proved to be unstable under reducing conditions.

Approach

Hydrous phosphates and oxide catalysts are made in aqueous solutions from commercially available chemicals, filtered, air dried, and then heated from 150 to 200°C. By heating below 200°C, the materials retain >0.2 mole % water in their structure. The powdered materials are mixed with 50 to 80 weight % Vulcan carbon to improve their electronic conductivity and for fabrication into electrodes.

The Pt-doped phosphate and oxide materials are evaluated for their performance in PEMFCs using a modified recipe for a rotating disk electrode (RDE) for platinum electrocatalysts (6). They are also formed into membrane electrode assemblies for testing in PEMFCs using the procedures developed and optimized by Los Alamos National Laboratory (7). The stability of the catalysts is evaluated by heating the powdered catalysts (without carbon) in 1.0 M sulfuric acid at 90°C for 1 to 12 h and then testing the electrochemical performance of the

recovered powders. A key criterion is that the acid has no evidence of metal dissolution.

The physical properties of the catalysts are characterized using a variety of approaches, including surface area measurements, thermal analysis, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray absorption spectroscopy. The materials are generally amorphous to conventional X-ray diffraction, so their structure is characterized by the pair-density-function analysis of high-energy X-ray diffraction patterns. The pair-density-function analysis has been particularly useful for this group of catalysts because it is able to resolve the local and medium-range structure of the materials from 0.2 to 1.5 nm, or the size region that has the greatest impact on the ensuing catalytic results.

Results

Nanoscale Pt-FePO_x particles dispersed on Vulcan carbon have excellent electrocatalytic activity for oxygen reduction, as shown in the cyclic voltammetry plot in Figure 1. The activity is exemplified by the precipitous drop in the activity

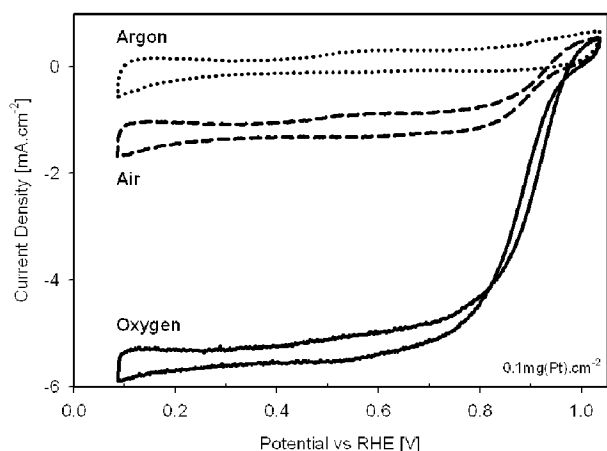


Figure 1. Cyclic voltammetry of a rotating disk electrode of 10% Pt-FePO_x mixed with Vulcan carbon under Ar, air and oxygen. The RDE is prepared using the method in reference 7. The data shown is in 0.1 M HClO₄ at 60°C at a rotation rate of 1600 rpm and at a scan rate of 5 mV/s using a Pd/H reference electrode that is corrected to RHE. The Pt loading of the RDE is approximately 0.1 mg Pt/cm².

between 1.0 and 0.7 V vs. a real hydrogen electrode (RHE), giving a half-wave potential of 0.91 V, as shown in the Tafel plot in Figure 2. By comparison, a standard 20% Pt/Vulcan carbon catalyst has a half-wave potential of 0.89 V. The active Pt-FePO_x catalysts have ~0.3 nm micropores, and the Pt is dispersed throughout the phosphate tetrahedra and is lodged in interstitial sites throughout the structure, creating disorder and opening micropores. X-ray photoelectron and absorption spectroscopies indicate that the Pt is oxidized, most likely in a 2+ or 4+ state. An advantage of Pt^{x+} catalyst sites is that they are poisoned less easily than Pt-metal sites. In fact, Pt²⁺/Pt⁴⁺ is not poisoned by sulfur, but rather catalytically oxidizes it to benign sulfate species (8). Because the Pt is an oxidized form in these phosphate catalysts, they appear to be unpoisoned by carbon monoxide. Typically, carbon monoxide adsorbs on the surface of platinum and blocks it from further catalysis, but these phosphate catalysts show no evidence of carbon monoxide adsorption and/or poisoning when tested in a half cell. These Pt-FePO_x materials have been successfully fabricated into membrane electrode assemblies and tested in a PEMFC at NRL. The ultimate test of these materials' viability will be their long-term performance in a PEMFC, as trace iron will degrade Nafion (9).

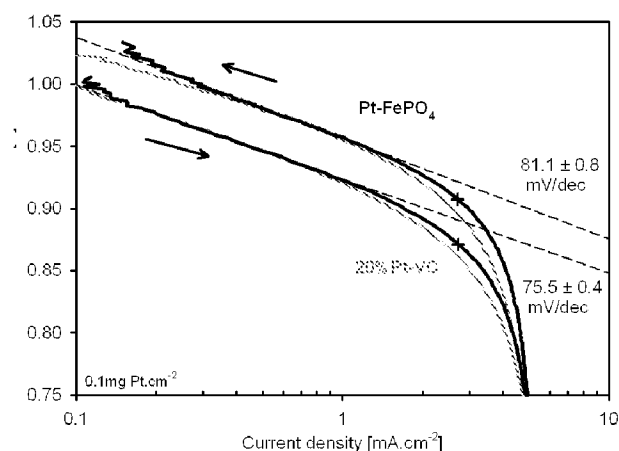


Figure 2. Tafel plots of Pt-FePO_x on Vulcan carbon vs. a 20% Pt/Vulcan carbon standard as calculated from cyclic voltammetry experiments carried out using the conditions described in the caption for Figure 1. The Pt loading is 0.1 mg Pt/cm² in both RDEs. Crosses indicate the half-wave potentials of the catalysts.

The Pt-NbPO_x materials are attractive because of their high stability in acid, and they perform well for oxygen reduction when doped with Pt. However, the materials have relatively low open circuit potentials (OCPs) that are 0.8 V vs. RHE, compared to the expected 1.0 V for Pt/Vulcan carbon. These low OCPs are a detriment to PEMFCs, as they cut down on the cell voltage and therefore the power. Because of this drawback, these catalysts have not yet been tested in PEMFCs, but efforts are underway to increase the OCP via doping with other transition metals.

The Pt-SnO_x materials also have excellent electrochemical performance. The performance of the catalysts in a PEMFC is shown in Figure 3. In this experiment, the Pt loading of the cathode is 0.02 mg Pt/cm^2 of Pt-SnO_x /Vulcan carbon, and the anode is 0.2 mg Pt/cm^2 of 20% Pt/Vulcan carbon. When normalized to current, these Pt-SnO_x catalysts outperform the Pt/Vulcan carbon standard by a factor of 3.5, per weight Pt. Further improvements are anticipated as the Pt loading of the SnO_x is optimized and the particle size is reduced. The Pt-SnO_x

catalysts are stable to heating in sulfuric acid; however, we also observe that the catalysts are not stable at fuel cell anodes. Like the phosphate materials above, these SnO_x -based materials are microporous, as shown in Figure 4.

Conclusions

- Hydrous metal oxides and phosphates doped with platinum may be viable candidates as high-activity, inexpensive oxygen reduction catalysts for PEMFC cathodes.
- The microporous structures of the catalysts appear to influence the performance of the catalysts.
- The catalysts are stable under aggressive acid treatment, and therefore are likely to have long-term stability under the operating conditions of a PEMFC cathode.
- The catalysts can be successfully fabricated as stable cathodes for PEMFCs.
- These phosphate and oxide catalysts may prove to be more stable than Pt metal over long-term tests because their platinum is in an oxidized state ($\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^{4+}$) and therefore is less prone to poisoning.

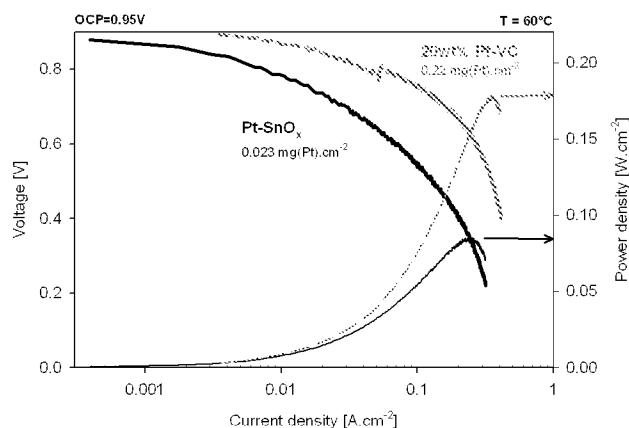


Figure 3. Comparison of PEMFCs having cathodes of 0.023 mg Pt/cm^2 of Pt-SnO_x /Vulcan carbon and 0.22 mg Pt/cm^2 of 20 wt% Pt/Vulcan carbon at 60°C, under humidified H_2/O_2 at atmospheric pressure, and using Nafion 112 membranes. Both anodes have loadings of 0.2 mg Pt/cm^2 of 20-wt% Pt/Vulcan carbon. The standard PEMFC has a power of 0.18 W/cm^2 at a current density of 0.34 A/cm^2 , while the Pt-SnO_x PEMFC has a maximum power 0.09 W/cm^2 at a current density of 0.26 A/cm^2 , despite having 10x lower Pt at the cathode.

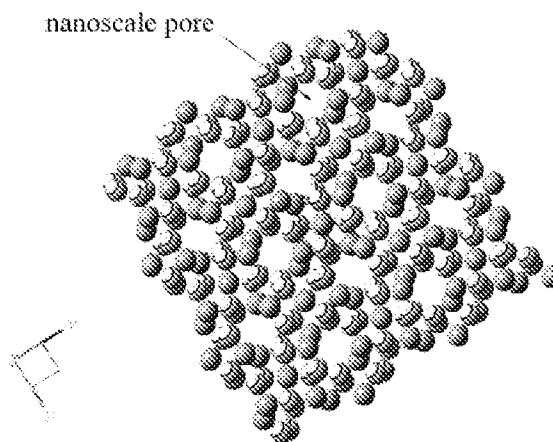


Figure 4. Schematic of the microporous structure of Pt-doped hydrous SnO_x . The nanoscale pores are conducive to proton conduction.

References

1. I. D. Raistrick, US Patent 4876115 (1989).
2. P. Colomban, Ed., "Proton conductors: solid, membranes and gels - materials and devices," Cambridge University Press, Cambridge (1992).
3. K. Otsuka, Y. Wang, Appl. Catal. A, **222**, 145-161 (2001).
4. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., **144**, 1188-1194 (1997).
5. M. Watanabe, S. Venkatesan, H. A. Laitinen, J. Electrochem. Soc., **130**, 59-64 (1983).
6. Private communication, H. Gasteiger and S. Kocha, General Motors.
7. M. S. Wilson, J. A. Valerio, S. Gottesfeld, Electrochim. Acta, **40**, 355-362 (1995).
8. K. E. Swider, D. R. Rolison, Langmuir, **15**, 3302-3306 (1999).
9. A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco, L. Giorgi, Electrochim. Acta, **48**, 1543-1549, (2003).
4. K. E. Swider-Lyons, P. J. Bouwman, N. P. Ugarte, W. Dmowski, "Amorphous Hydrous Metal Oxides as Electrocatalysts for Fuel Cell Cathodes," American Chemical Society Symposium on Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Monterey, California, 23-26 February 2003.
5. W. Dmowski and K. E. Swider-Lyons, "Real Structure of Real Materials from Pair-density Function Analysis of X-ray and Neutron Scattering," American Chemical Society Symposium on Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Monterey, California, 23-26 February 2003.
6. K.E. Swider-Lyons, P. J. Bouwman, N. P. Ugarte, W. Dmowski, "Low-Platinum Phosphate and Oxide Electrocatalysts for Fuel Cells," Gordon Research Conference on Fuel Cells, RI, 27-31 July 2003.
7. W. Dmowski, T. Egami, K. E. Swider-Lyons, D. R. Rolison, "Atomic structure of Disordered Hydrous RuO₂, Pt-Ru and Pt-FePO₄," Symposium on Advanced Materials for Fuel Cells and Batteries, 204th Meeting of The Electrochemical Society, Orlando, Florida, 12-17 October 2003.

FY 2003 Publications/Presentations

1. N. P. Ugarte, K. E. Swider-Lyons, "Low-Platinum Tin-Oxide Electrocatalysts for PEM Fuel Cell Cathodes," in the Proceedings of the Symposium on Polymer Fuel Cells, Electrochemical Society Proceedings Series, October 2002, in press.
2. N. P. Ugarte, K. E. Swider-Lyons, "Low-Platinum Metal-Oxide Electrocatalysts for PEM Fuel Cell Cathodes," Third International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, 202nd Meeting of the Electrochemical Society, Salt Lake City, Utah, 20-25 October 2002.
3. P. J. Bouwman, J. A. Stanley, G. B. Cotten, K. E. Swider-Lyons, W. Dmowski, T. Egami, "Low-Platinum, Oxide-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells," Gordon Research Conference on Electrochemistry, Ventura, California, 12-16 January 2003.
8. P. J. Bouwman, W. Dmowski, K. E. Swider-Lyons, "Hydrous Pt-FePO_x Catalysts for Oxygen Reduction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," Symposium on Advanced Materials for Fuel Cells and Batteries, 204th Meeting of The Electrochemical Society, Orlando, Florida, 12-17 October 2003.

Special Recognitions & Awards/Patents Issued

1. Patent disclosure: K. S. Lyons, P. J. Bouwman, "Hydrous phosphate catalysts with low platinum," Navy Case No. 84,631, 26 March 2003.
2. Patent disclosure: K. S. Lyons, N. P. Ugarte, "Platinum-impregnated hydrous tin oxide catalysts," Navy Case No. 84,632, 26 March 2003.

$wR = 0.046$
 $S = 1.93$
 1296 reflections
 50 parameters
 H atom fixed but included in calculations
 $w = 1/[\sigma^2(F) + 0.0001F^2]$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$

Extinction correction:
 Larson (1970)
 Extinction coefficient:
 0.0056 (3)
 Atomic scattering factors
 from *International Tables*
 for *X-ray Crystallography*
 (1974, Vol. IV, Table
 2.3.1)

Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
 Ichida, H., Nagai, K. N., Sasaki, Y. & Pope, M. T. (1989). *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 586–591.
 Larson, A. C. (1970). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. Ahmed, S. R. Hall & C. P. Huber, pp. 291–294. Copenhagen: Munksgaard.
 Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL-Plus*. Release 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Table 1. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

U_{iso} for H atom, $U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ for all others.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
Mn(1)	0	0	0	0.009 (1)
Mn(2)	0	0.2644 (1)	1/2	0.009 (1)
V	0.3793 (1)	0	0.9076 (1)	0.006 (1)
K	0.2622 (1)	1/2	0.7047 (2)	0.017 (1)
O(1)	0.0724 (2)	0	−0.2817 (6)	0.009 (1)
O(2)	0.4145 (1)	0.2318 (3)	0.7767 (4)	0.010 (1)
O(3)	0.2648 (2)	0	0.8200 (6)	0.015 (1)
O(4)	0.4149 (2)	0	0.2436 (6)	0.009 (1)
H	0.1396	0	0.7920	0.050

Table 2. Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Mn(1)—O(1)	2.101 (3)	K—O(2)	2.786 (2)
Mn(1)—O(2 ⁱ)	2.245 (2)	K—O(3)	3.140 (1)
Mn(2)—O(1 ⁱⁱ)	2.136 (2)	K—O(2 ^{vi})	2.786 (2)
Mn(2)—O(2 ⁱⁱⁱ)	2.226 (2)	K—O(3 ^{vii})	3.140 (1)
Mn(2)—O(4 ^{iv})	2.178 (2)	K—O(3 ^{viii})	2.705 (4)
V—O(2)	1.739 (2)	K—O(3 ⁱⁱⁱ)	2.753 (3)
V—O(3)	1.678 (3)	K—O(4 ⁱⁱⁱ)	2.781 (3)
V—O(2 ^v)	1.739 (2)	O(1)—H ^{ix}	0.993 (2)
V—O(4 ⁱⁱ)	1.751 (3)		
O(1)—Mn(1)—O(1 ^x)	180.0 (1)	O(1 ⁱⁱ)—Mn(2)—O(4 ^{iv})	172.1 (1)
O(1)—Mn(1)—O(2 ⁱ)	87.2 (1)	O(1 ^x)—Mn(2)—O(4 ^{iv})	91.4 (1)
O(1 ^x)—Mn(1)—O(2 ⁱ)	92.8 (1)	O(2 ⁱⁱⁱ)—Mn(2)—O(4 ^{iv})	85.4 (1)
O(2 ⁱ)—Mn(1)—O(2 ⁱⁱⁱ)	180.0 (1)	O(2 ^{xii})—Mn(2)—O(4 ^{iv})	93.8 (1)
O(2 ⁱ)—Mn(1)—O(2 ^{vi})	85.2 (1)	O(4 ^{iv})—Mn(2)—O(4 ⁱⁱⁱ)	96.4 (1)
O(2 ⁱⁱⁱ)—Mn(1)—O(2 ^{xii})	94.8 (1)	O(2)—V—O(3)	107.1 (1)
O(1 ⁱⁱ)—Mn(2)—O(1 ^x)	80.7 (1)	O(2)—V—O(2 ^v)	110.3 (2)
O(1 ⁱⁱ)—Mn(2)—O(2 ⁱⁱⁱ)	94.1 (1)	O(2)—V—O(4 ⁱⁱ)	112.2 (1)
O(1 ^x)—Mn(2)—O(2 ⁱⁱⁱ)	86.8 (1)	O(3)—V—O(4 ⁱⁱ)	107.7 (2)
O(2 ⁱⁱⁱ)—Mn(2)—O(2 ^{xii})	178.8 (1)		

Symmetry codes: (i) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z - 1$; (ii) $x, y, 1 + z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (iv) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, z$; (v) $x, -y, z$; (vi) $x, 1 - y, z$; (vii) $x, 1 + y, z$; (viii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$; (ix) $x, y, z - 1$; (x) $-x, -y, -z$; (xi) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, 1 - z$; (xii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z$.

Data collection: *CAD-4 software* (Enraf-Nonius, 1989). Cell refinement: *CAD-4 software*. Data reduction: *SHELXTL-Plus XPREF* (Sheldrick, 1991). Program(s) used to solve structure: *SHELXTL-Plus XS*. Program(s) used to refine structure: *SHELXTL-Plus XLS*. Molecular graphics: *SHELXTL-Plus XP*. Software used to prepare material for publication: *SHELXTL-Plus XPUB*.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: DU1128). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- Brese, N. E. & O'Keeffe, M. (1991). *Acta Cryst.* **B47**, 192–197.
 Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.

Acta Cryst. (1996). **C52**, 286–288

Tin(II) Oxyhydroxide by X-ray Powder Diffraction

ISAAC ABRAHAMS,^a SUSAN M. GRIMES,^b SIMON R. JOHNSTON^b AND JONATHAN C. KNOWLES^c

^aDepartment of Chemistry, Queen Mary and Westfield College, Mile End Road, London E1 4NS, England,

^bDepartment of Chemistry, Brunel University, Uxbridge, Middlesex UB8 3PH, England, and ^cIRC in Biomedical Materials, Queen Mary and Westfield College, Mile End Road, London E1 4NS, England

(Received 30 June 1995; accepted 11 September 1995)

Abstract

The structure of tin(II) oxide hydroxide, $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, has been refined by Rietveld analysis of X-ray powder diffraction data. Atomic parameters based on the isostructural lead analogue were used in the starting model. The structure was refined in the tetragonal space group $P4_21c$ with $a = 7.9268(4)$ and $c = 9.1025(5)$ \AA . The title compound forms clusters of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ with the Sn atoms in distorted tetragonal pyramidal coordination geometries. Each Sn atom is coordinated to two bridging oxide O and two bridging hydroxy O atoms. The JCPDS file number for $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ is 46-1486.

Comment

Tin(II) oxyhydroxide is readily precipitated from mildly alkaline aqueous solutions of stannous salts. Preparation of single crystals of this compound has proved particularly difficult. A single-crystal study has been performed (Howie & Moser, 1968, 1973) which identified a tetragonal structure (space group $P4/mnc$) and the presence of discrete $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ clusters; however, no atomic coordinates were published. The structure of $\text{Pb}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ has been determined by powder neutron diffraction (Hill, 1985) and similarities in the X-ray powder diffraction data for these two compounds indicate that they are isostructural. Structure refinement of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ has been carried out as part of a gen-

eral study of tin and lead cluster formation in aqueous solution.

The original single-crystal study of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (Howie & Moser, 1968) suggested that the compound crystallizes in the centrosymmetric space group $P4/mnc$. However, this assignment assumes that the hydroxy and oxide O atoms are equivalent and the H atoms are disordered over a general position. The neutron diffraction study on the isostructural lead compound $\text{Pb}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (Hill, 1985) showed that the introduction of H atoms into the refinement breaks the centre of symmetry and makes the hydroxy and oxide O atoms crystallographically non-equivalent. The crystal structure of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ has, therefore, been refined in the space group $P\bar{4}2_1c$ using the atomic parameters of the lead analogue as a starting model.

The structure of the title compound may be described as $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ clusters, packed in a pseudo body-centred arrangement, with intercluster hydrogen bonding between hydroxy and oxide O atoms (Fig. 1). The large neutral $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ cluster seen in the present work is in contrast to the cationic $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ cluster observed in the structure of $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ (Johnston, Grimes & Abrahams, 1995). Unlike the smaller $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ cluster, where Sn has essentially trigonal pyramidal coordination geometry, in the present structure Sn adopts distorted tetragonal pyramidal coordination geometry. The tetragonal pyramidal coordination environment for Sn atoms in this structure is more typical of Sn^{II} in oxide systems (Donaldson & Grimes, 1984).

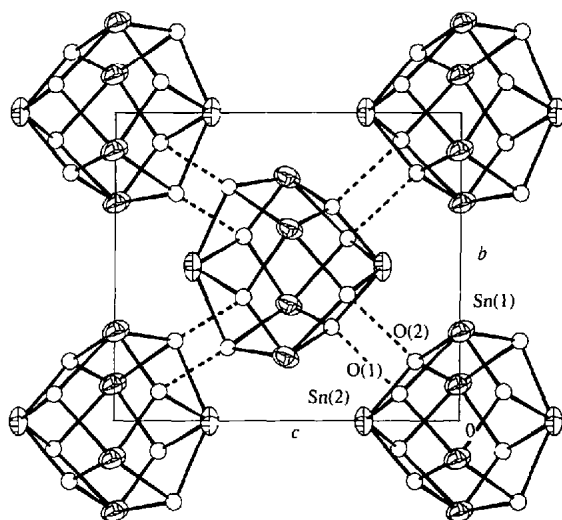


Fig. 1. Unit-cell projection down the a axis of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ showing 50% probability displacement ellipsoids for Sn atoms.

Comparison with the structure of the lead analogue indicates that O(1) is the hydroxy O atom. This assignment is reflected in longer Sn—O(1) distances. Sn(1) has one short and one intermediate Sn—O contact, and one long and one intermediate Sn—O(H) contact.

Sn(2) has two intermediate length contacts to oxide O atoms and two longer contacts to hydroxy O atoms. This coordination pattern is similar to that observed in the lead structure. The Sn—O bond lengths can be compared with the value of 2.224 (8) Å observed in blue-black SnO (Pannetier & Denes, 1980) and 2.15–2.28 Å in $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ (Johnston *et al.*, 1995). The longer distances to the hydroxy O atom, 2.38–2.52 Å, are longer than those normally encountered in Sn^{II} oxide systems and must be regarded as possessing a high degree of ionic character. They are, however, comparable with the distances in $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (Herak, Prelesnik, Curic & Vasic, 1978) of 2.21–2.47 Å.

The intercluster contact distances indicate hydrogen bonding between the hydroxy O(1) and the oxide O(2) atoms on neighbouring clusters. The non-bonding electron pairs on the Sn atoms remain stereochemically active and prevent close approach of adjacent O atoms from neighbouring clusters. The lone pairs on Sn(1) point towards those on an Sn(1) atom on a neighbouring cluster. Sn(2) atoms behave in a similar fashion. The Sn...Sn intercluster distances are Sn(1)...Sn(1) 3.826 (3) and Sn(2)...Sn(2) 4.083 (3) Å. These distances may allow for some orbital overlap between Sn atoms; however, the lone pairs appear to remain localized and stereochemically active.

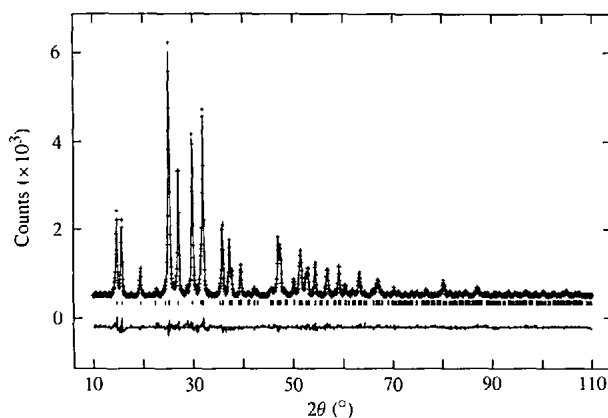


Fig. 2. Fitted diffraction profile for $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ showing calculated (line), observed (plus signs) and difference (lower) profiles. Reflection positions are indicated by markers.

Experimental

A powdered sample of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ was prepared under nitrogen using previously degassed solutions. Approximately 50 g of analytical grade copper(II) sulfate pentahydrate was dissolved in 400 ml of distilled water and 20 ml of concentrated sulfuric acid. The solution was boiled with 50 g of analytical grade metallic tin until it became colourless and the deposited copper was covered with a grey coating of tin. The resultant tin(II) sulfate solution was filtered and treated with 280 ml of 1:1 ammonia (density 0.880 g cm⁻³)—water solution to precipitate the title compound. The precipitate was repeatedly

centrifuged with successive portions of distilled water until no odour of ammonia was detectable. The resultant paste was vacuum filtered and dried under vacuum at 298 K.

Crystal data

Sn ₆ O ₄ (OH) ₄	Cu K α radiation
$M_r = 844.16$	$\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
Tetragonal	Cell parameters from 464 reflections
$P4_2/c$	$\theta = 5-55^\circ$
$a = 7.9268(4) \text{ \AA}$	$\mu = 105.6 \text{ mm}^{-1}$
$c = 9.1025(5) \text{ \AA}$	$T = 298 \text{ K}$
$V = 571.94(8) \text{ \AA}^3$	Powder
$Z = 2$	White
$D_x = 4.904 \text{ Mg m}^{-3}$	

Data collection

Siemens D-5000 X-ray diffractometer	Step size: 0.02°
Flat-plate $\theta/2\theta$ scans	Scan time/step: 12 s
Graphite monochromator	Range: $10-110^\circ 2\theta$

Refinement

Refinement on profile intensities	4999 observables
Rietveld method	33 parameters
$R_{wp} = 0.0436$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = -0.10$
$R_p = 0.0332$	Atomic scattering factors from <i>International Tables for X-ray Crystallography</i> (1974, Vol. IV)
$R_{ex} = 0.0384$	
$\chi^2 = 1.286$	

Table 1. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

U_{iso} for O atoms, $U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$ for Sn atoms.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}/U_{eq}
Sn(1)	0.1218 (2)	0.2917 (2)	-0.0038 (6)	0.027 (1)
Sn(2)	0	0	0.2757 (2)	0.032 (3)
O(1)	0.2606 (17)	0.090 (2)	0.1730 (15)	0.019 (3)
O(2)	-0.097 (3)	0.1945 (19)	0.1277 (15)	0.019

Table 2. Bond lengths, significant contact distances (\AA) and angles ($^\circ$)

Sn(1)—O(1)	2.52 (2)	Sn(2)—O(1)	2.38 (1)
Sn(1)—O(1')	2.29 (2)	Sn(2)—O(1'')	2.38 (1)
Sn(1)—O(2)	2.25 (2)	Sn(2)—O(2)	2.19 (2)
Sn(1)—O(2')	1.99 (2)	Sn(2)—O(2'')	2.19 (2)
O(1)···O(2'')	2.73 (2)	Sn(2)···Sn(2'')	4.083 (3)
Sn(1)···Sn(1')	3.826 (3)		
O(1)—Sn(1)—O(1')	132.9 (6)	Sn(1')—O(2)—Sn(2)	114.7 (8)
O(1)—Sn(1)—O(2')	75.3 (6)	O(1)—Sn(1)—O(2)	77.3 (6)
O(1')—Sn(1)—O(2'')	75.4 (6)	O(1')—Sn(1)—O(2)	75.8 (6)
O(1)—Sn(2)—O(1'')	133.7 (7)	O(2)—Sn(1)—O(2')	105.1 (8)
O(1)—Sn(2)—O(2)	81.5 (7)	O(1)—Sn(2)—O(2'')	70.3 (7)
Sn(1)—O(1)—Sn(1')	94.7 (5)	O(2)—Sn(2)—O(2'')	104.0 (8)
Sn(1'')—O(1)—Sn(2)	97.9 (6)	Sn(1)—O(1)—Sn(2)	93.6 (5)
Sn(1)—O(2)—Sn(1')	113.3 (6)	Sn(1)—O(2)—Sn(2)	107.3 (9)

Symmetry codes: (i) $-y, x, -z$; (ii) $y, -x, -z$; (iii) $-x, -y, z$; (iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$; (v) $-x, 1 - y, z$; (vi) $-y, x, 1 - z$.

The structure of the title compound was refined by Rietveld analysis. A starting model based on the isostructural lead compound in space group $P4_2/c$ was used. The scale factor, three background parameters and pseudo-Voigt peak-shape parameters were refined first, followed by unit-cell and zero-point-correction parameters. Refinement continued with variation of

the atomic and displacement parameters. Anisotropic displacement parameters were refined for Sn atoms only and the O-atom isotropic displacement parameters were tied. A fully absorbing flat-plate sample was assumed and no preferred orientation correction was found to be necessary. The H atom was not located and attempts to refine the H-atom position from the neutron study of the lead analogue were unsuccessful.

Program(s) used to refine structure: *GSAS* (Larson & Von Dreele, 1987). Molecular graphics: *SNOOPI* (Davies, 1983).

We gratefully acknowledge the SERC for an award to SRJ, and Professor J. D. Donaldson for helpful discussions.

Lists of powder diffraction data, anisotropic displacement parameters and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: BR1120). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- Davies, K. (1983). *SNOOPI. Molecular Plotting Program*. University of Oxford, England.
- Donaldson, J. D. & Grimes, S. M. (1984). *Rev. Silicon Germanium Tin Lead Compds.* **8**, 1–132.
- Herak, R., Prelesnik, B., Curic, M. & Vasic, P. (1978). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 566–569.
- Hill, R. J. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 998–1003.
- Howie, R. A. & Moser, W. (1968). *Nature (London)*, **219**, 372–373.
- Howie, R. A. & Moser, W. (1973). *Am. Miner.* **58**, 552.
- Johnston, S. R., Grimes, S. M. & Abrahams, I. (1995). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2273–2276.
- Larson, A. C. & Von Dreele, R. B. (1987). Report LA-UR-86-748. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA.
- Pannetier, J. & Denes, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2763–2765.

Acta Cryst. (1996). **C52**, 288–290

Sodium Hexanitroruthenate(II) Monohydrate

SERGEI A. GROMILOV, VASILII I. ALEKSEEV,
VYACHESLAV A. EMEL'YANOV AND IRAIDA A. BAIDINA

Institute of Inorganic Chemistry SD RAS, Acad. Lavrentyev Pr. 3, Novosibirsk 630090, Russia. E-mail: borisov@che.nsk.su

(Received 18 April 1995; accepted 30 August 1995)

Abstract

Crystals of sodium hexanitroruthenate(II) monohydrate, $\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, are composed of $[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ complex anions, Na^+ cations and water molecules. The structure is compared with those of other hexanitroruthenate(II) complexes.

Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 und MgF_2

VON WERNER H. BAUR

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 28. November 1955, wiedereingereicht am 27. Januar 1956)

The lattice constants and atomic parameters of TiO_2 (rutile), SnO_2 , GeO_2 and MgF_2 have been redetermined. I_{hko} of TiO_2 , SnO_2 and MgF_2 were obtained by careful photometry of Weissenberg photographs (Mo $K\alpha$ radiation) and were used for Fourier and $(F_o - F_c)$ projections. The atomic parameter of GeO_2 was determined from a three-dimensional Fourier section using intensities from powder diagrams, because single crystals were not available. Results:

TiO_2 ,	$a = 4.594 \pm 0.003$, $c = 2.959 \pm 0.002$ Å, $x = 0.306 \pm 0.001$.
SnO_2 ,	$a = 4.737 \pm 0.001$, $c = 3.185 \pm 0.001$ Å, $x = 0.307 \pm 0.001$.
MgF_2 ,	$a = 4.625 \pm 0.002$, $c = 3.052 \pm 0.003$ Å, $x = 0.303 \pm 0.001$.
GeO_2 ,	$a = 4.395 \pm 0.003$, $c = 2.860 \pm 0.003$ Å, $x = 0.307 \pm 0.004$.

In the TiO_6 -octahedra of rutile 4 Ti–O distances are shorter than the two others by 2%. In the other compounds the 6 A–B distances in the AB_6 -octahedra are equal within the limits of accuracy.

Einleitung

Zum Rutiltyp gehören eine ganze Reihe von Oxyden und Fluoriden der Formel AB_2 . Die Struktur des Prototyps dieser Gruppe, des Rutil (TiO_2), wurde von Vegard (1916) bestimmt. Rutil kristallisiert in der Raumgruppe $P4_2/m2_1/n2/m-D_{4h}^{14}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die beiden Ti befinden sich auf $2(a)$: $0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; die 4 O auf $4(f)$: $x, x, 0$; $\bar{x}, \bar{x}, 0$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}$. Ein Teil der bisherigen Angaben über die Zellabmessungen und den Wert des freien Parameters x beim TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 und MgF_2 ist in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei alle Werte von kX. auf metrische Ångström umgerechnet worden sind. (Weitere Zitate siehe bei Legrand & Delville (1953) und im *Strukturbericht*, Band 1.)

Die Schwankungen in diesen Werten sind zu erheblich, als dass eine präzise Aussage über die Atomabstände im Kristallgitter möglich wäre. Zwar deutete Niggli (1921) an, dass man aus dem Vegardschen x -Wert Schlüsse auf die verschiedene Länge der Ti–O-

Abstände im TiO_6 -Oktaeder ziehen könnte; doch wie die späteren x -Bestimmungen zeigten, reichte die experimentelle Grundlage für solche Aussagen bislang nicht aus. Das Gleiche gilt auch für die drei anderen Verbindungen. Ziel dieser Arbeit ist es, durch genaue Bestimmung der Elementarkantenlängen und des freien Parameters x , die Atomabstände so genau festzulegen, dass eventuelle Unterschiede in den Bindungslängen eindeutig feststellbar werden.

Als Untersuchungsmaterial dienten: (a) Rutilnadeln, TiO_2 , aus dem Val Tavetsch, Schweiz. (b) Zinnstein (Nadelzinn), SnO_2 , von Cornwall, England. (c) Sellait, MgF_2 , vom Gebroulaz-Gletscher, Savoyen. (d) GeO_2 -Pulver, nach der hydrothermalen Methode (Laubengayer & Morton, 1932) hergestelltes Präparat.

Gitterkonstantenbestimmung

Zur Gitterkonstantenbestimmung wurden asymmetrische Pulveraufnahmen (Cu $K\alpha$ -Strahlung) nach der Extrapolationsmethode von Bradley & Jay (1932)

Tabelle 1

	a (Å)	c (Å)	x	Autor
TiO_2	4,52 ₉	2,92 ₆	0,310	Vegard (1916)
TiO_2	4,58 ₉	—	0,30	Greenwood (1924)
TiO_2	4,58 ₉	2,95 ₈	0,30 ± 0,01	Huggins (1926)
TiO_2	4,501	2,899	0,333	Tokody (1927)
TiO_2	4,593 ± 0,002	2,959 ± 0,001	—	Legrand & Delville (1953)
SnO_2	4,67 ₉	3,14 ₆	0,313	Vegard (1916)
SnO_2	4,72 ₉	3,17 ₆	—	Bragg & Darbyshire (1932)
MgF_2	4,65 ± 0,02	3,06 ₈	0,31	Ferrari (1925)
MgF_2	4,669	3,078	0,314	Buckley & Vernon (1925)
MgF_2	4,69 ₉	3,08 ₆	0,3125	van Arkel (1925)
GeO_2	4,399 ± 0,006	2,865 ± 0,004	0,32	Goldschmidt (1932)
GeO_2	4,404 ± 0,010	2,857 ± 0,015	0,32 ± 0,02	Laubengayer & Morton (1932)

ausgewertet. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. Gitterkonstanten

$$(\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1,54050 \text{ \AA})$$

	a (\AA)	c (\AA)	c/a
TiO ₂	$4,594 \pm 0,003$	$2,959 \pm 0,002$	$0,644_1$
SnO ₂	$4,737 \pm 0,001$	$3,185 \pm 0,001$	$0,672_4$
MgF ₂	$4,625 \pm 0,002$	$3,052 \pm 0,003$	$0,659_9$
GeO ₂	$4,395 \pm 0,003$	$2,860 \pm 0,003$	$0,650_7$

Eine grössere Genauigkeit anzustreben war nicht sinnvoll, solange der Fehler der Parameterbestimmung den Hauptanteil an der Unsicherheit in der Atomabstandsbestimmung ausmacht. Für den Rutil werden die Angaben von Legrand & Delville (1953) bestätigt (vgl. Baur, 1955). Die Gitterkonstanten der anderen Verbindungen weichen zum Teil von den älteren Messungen ab; doch stimmen die mit den neuen Werten berechneten röntgenographischen Dichten mit den pyknometrischen in allen Fällen bis auf einige Promille überein.

Bestimmung der freien Parameter

Für die Untersuchung von TiO₂, SnO₂ und MgF₂ wurden nach der c -Achse gestreckte Kristalle von ca. 1 mm. Länge verwendet. Nachdem sie ungefähr zylindrisch abgegriffen worden waren (Brill, Hermann & Peters, 1943; Bond, 1951), hatten sie einen Durchmesser von 0,1 mm. Es waren durchweg gut ausgebildete, klare Exemplare von den oben genannten Fundorten. Mittels Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um [001] mit Mo $K\alpha$ -Strahlung (Zr-Folie) konnten die Interferenzen bis zu einem $\sin \theta/\lambda = 1,35 \text{ \AA}^{-1}$ erfasst werden. Nach der 'multiple exposure method' wurden Aufnahmereihen mit geometrisch steigenden Belichtungszeiten von 1,5 bis zu 48 Stunden aufgenommen. Um auch die allerschwächsten Reflexe zu erfassen, wurde jeder Aufnahmereihe eine 48-Stunden-Aufnahme mit ungefilterter Strahlung angeschlossen. Die Schwärzungskurve des verwendeten Filmmaterials wurde zur Kontrolle, unabhängig von der Aufnahmereihe, mittels einer Intensitätsskala bestimmt. Zur Herstellung dieser Skala wurde eine Netzebene in Reflexionsstellung gebracht und der Film, bei ruhender Kamera, mit Zeiten von 10 Sec. bis zu mehreren Minuten, in arithmetischer Reihe, exponiert. Jede Aufnahmereihe wurde gemeinsam in einem Tank entwickelt, um gleiche Entwicklungsbedingungen zu gewährleisten. Der Agfa-Röntgen-Rapid-Entwickler wurde stark verdünnt benutzt und die Entwicklungszeit verlängert, da es sich gezeigt hatte, dass dann die Abhängigkeit der Schwärzung S von der eingefallenen Strahlungsintensität bis zu einem Wert $S \approx 1,7$ vollkommen linear ist. Wird der Entwickler nach Vorschrift verwendet, hört diese Linearität schon bei beträchtlich kleineren S -Werten auf.

Wegen der wechselnden Form der Reflexe (α_1 - α_2 -

Aufspaltung) musste die Intensität über den ganzen Flächenbereich der Interferenzen integriert werden. Die längliche Form und die stets gleichbleibende Länge der Interferenzen erleichterte diese Aufgabe. Zur Photometrierung diente ein Registriermikrophotometer von Kipp (Delft). Die Länge des Spaltes vor der Photozelle wurde so eingestellt, dass das Bild des Reflexes ihn mit seiner Längsrichtung gerade ausfüllte. Mittels eines Uhrwerks wurde der Reflex langsam an dem Spalt vorbeigezogen und so nacheinander die ganze Fläche ausphotometriert. Die erhaltenen Transparenzkurven wurden punktweise vermessen und auf Schwärzungen umgerechnet. Danach konnten die Intensitätskurven konstruiert und planimetriert werden. Der maximale mittlere Fehler der nach dieser Methode erhaltenen Intensitäten I ist zu etwa $\pm 10\%$ bestimmt worden (bei schwachen Reflexen ist der Fehler natürlich etwas grösser). Da $I \sim F^2$ ist, beträgt der mittlere Fehler der Strukturfaktoren F nur $\pm 5\%$. Die Umrechnung von I auf relative F erfolgte nach den üblichen Methoden. Wegen der Härte der verwendeten Strahlung und der Kleinheit der Kristalle brauchte die Absorption nur beim Zinnstein berücksichtigt zu werden. Primäre Extinktion war, nach der starken mechanischen Beanspruchung durch das Abschleifen, nicht zu erwarten. Sekundäre Extinktion machte sich, wie der Vergleich von F_o und F_c lehrte (F_o = experimentelle Strukturfaktoren, F_c = berechnete Strukturfaktoren), bei den starken Interferenzen störend bemerkbar. Daher wurden an einem möglichst feinen Pulver, das keine Extinktion mehr erwarten lässt, Pulveraufnahmen mit Cu $K\alpha$ -Strahlung ausgeführt und diesen Aufnahmen die F -Werte für die starken Interferenzen entnommen.

Vorläufige Berechnungen ergaben als ungefähren Parameterwert bei allen untersuchten Verbindungen $x = 0,305$. Mit diesem x -Wert wurden die Vorzeichen für die F_o von TiO₂, SnO₂ und MgF₂ ermittelt und von allen drei Verbindungen zweidimensionale 3° -Fouriersynthesen (Projektion auf (001)) ausgeführt. Zur Summation dienten die neuen Beevers-Lipson-Streifen (Beevers, 1952). Die so gefundenen vorläufigen Parameter waren:

$$x(\text{TiO}_2) = 0,306; \quad x(\text{SnO}_2) = 0,306; \quad x(\text{MgF}_2) = 0,303.$$

Der vorläufige Parameterwert für das GeO₂ wurde einem Elektronendichteschnitt diagonal durch die Elementarzelle, parallel (110), entnommen. Die für diesen Schnitt benötigten F_{hkl} waren mit Intensitätsdaten berechnet worden, die nach der oben beschriebenen Methode aus Pulveraufnahmen (Cu $K\alpha$ -Strahlung) photometriert worden waren. Mehrere auftretende Koinzidenzen wurden unter der Annahme $x = 0,305$ auseinandergerechnet. Sowohl das Auftreten von Koinzidenzen, als auch die prinzipielle Schwierigkeit, Debye-Scherrer-Aufnahmen mit derselben Genauigkeit wie Einkristallaufnahmen zu photometrieren, und der geringe erfassbare $\sin \theta/\lambda$ -Bereich ($\sin \theta/\lambda_{\text{max.}} = 0,64 \text{ \AA}^{-1}$) beeinträchtigten die Präzision der Para-

meterbestimmung beim GeO_2 sehr. Das vorläufige Ergebnis war:

$$x(\text{GeO}_2) = 0,305.$$

Mit den so bestimmten Parametern ergaben sich keine Änderungen in den Vorzeichen der F -Werte. Für die Berechnung der F_c wurden die Streuwerte (f -Werte) von F^- , O^{2-} , Mg^{2+} und Ti^{4+} aus den *Internationalen Tabellen* verwendet. Für höhere $\sin \theta/\lambda$ -Werte wurden sie durch die Angaben von Viervoll & Ögrim (1949) bzw. für das Ti von Qurashi (1954) ergänzt. Die Streukurve des Ge wurde einer Arbeit von Berghuis *et al.* (1955) entnommen. Es zeigte sich, dass die Thomas-Fermi-Streukurve für das Sn, wie sie in den *Internationalen Tabellen* angegeben ist, das Streuvermögen des Sn nur unvollkommen wiedergibt. Die empirische Streukurve, die aus den Intensitätsdaten des SnO_2 gewonnen wurde, stimmte dagegen sehr gut überein mit der theoretischen Sn-Streukurve, wie sie Pauling & Sherman (1932) veröffentlicht haben. Daher wurden die f -Werte der letzteren für die Berechnung der F_c verwendet. Zur Vermeidung unnötiger Abrundungsfehler wurden die dreistelligen $\cos 2\pi x$ - bzw. $\sin 2\pi x$ -Tabellen der *Internationalen Tabellen* für die Berechnung der geometrischen Struktur-faktoren benutzt. Die B -Werte der isotropen Temperaturfaktoren, mit denen die F_c versehen worden sind, sind in Tabelle 3 angegeben. Die Grösse von B ergab sich aus der Steigung von $\ln F_o/F_c$ gegen $\sin^2 \theta/\lambda^2$. Aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit $\sin^2 \theta/\lambda^2 = 0$ liess sich der Umrechnungsfaktor von relativen auf absolute F_o ermitteln.

Tabelle 3. B -Werte

	TiO_2	SnO_2	MgF_2		GeO_2
			Mg	F	
$B (\text{\AA}^2)$	0,7	0,1	0,7	1,0	0,0

Der Einfluss von Abbrucheffekten wurde durch $(F_o - F_c)$ -Synthesen korrigiert. Dabei änderte sich $x(\text{SnO}_2)$ von 0,306 auf 0,307 und $x(\text{GeO}_2)$ von 0,305 auf 0,307. Die beiden anderen Parameter erfuhren keine Verschiebung.

Fig. 1 zeigt die Fourierprojektion von TiO_2 auf (001). Es ist ein Viertel der Projektionsfläche gezeichnet worden. Die Unsymmetrie des O-Atoms in Richtung auf Ti_{II} ist eine Folge der teilweisen räumlichen Überlagerung dieser beiden Atome. Ti_{II} ist in der Höhe $\frac{1}{2}$, das Sauerstoffatom genau so wie Ti_I in der Höhe 0.

Die mit diesen endgültigen x -Werten berechneten F_c und die F_o sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die F_c beziehen sich auf zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die geringe Verschiebung von $x(\text{SnO}_2)$ um 0,001 machte eine Neuberechnung des Temperaturfaktors und des Umrechnungsfaktors nicht notwendig. Die eingeklammerten F_o -Werte sind nicht beobachtet worden, an ihrer Stelle sind die wahrscheinlichen Werte nach Hamilton (1955) aufgeführt, die man

erhält wenn man $I = \frac{1}{3} I_{\min.}$ setzt und daraus das F berechnet ($I_{\min.}$ = schwächste noch beobachtete Intensität).

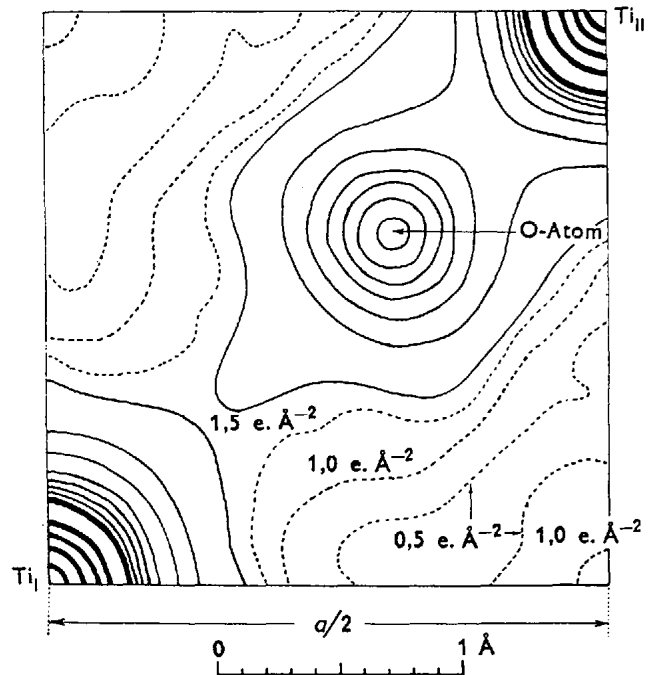


Fig. 1. Fourierprojektion der Elementarzelle von Rutil auf (001). Konvergenzfaktor $B = 1,6 \text{ \AA}^2$. Bis zu 2 e. \AA^{-2} sind die Höhenschichtlinien im Abstände von $0,5$ zu $0,5 \text{ e. \AA}^{-2}$ gestrichelt gezeichnet. Von 2 e. \AA^{-2} bis zu 16 e. \AA^{-2} sind von 2 zu 2 e. \AA^{-2} die Linien dünn ausgezogen. Von 16 e. \AA^{-2} an sind alle 8 e. \AA^{-2} dicke Linien gezogen. Am Maximum des O-Atoms sind 15 e. \AA^{-2} , des Ti-Atoms 51 e. \AA^{-2} . An der Stelle geringster Elektronendichte sind $0,04 \text{ e. \AA}^{-2}$.

Es erwies sich bei keiner der untersuchten Verbindungen als sinnvoll einen asymmetrischen Temperaturfaktor einzuführen. Zwar sind die Maxima des Sauerstoffs bzw. Fluors in Richtung senkrecht zu ihrer Verbindungslinie mit dem Metallatom geringfügig ausgelängt, doch ist der Betrag der Asymmetrie so klein, dass es nicht sicher ist, ob es sich tatsächlich um eine asymmetrische Schwingung oder nicht vielmehr um die Auswirkung eines Messfehlers handelt. In den hier betrachteten Fourierprojektionen hängt die Asymmetrie eines Atoms ganz besonders von den Intensitäten der starken Interferenzen mit kleinen Glanzwinkeln ab, deren Bestimmung jedoch mit einem grossen Absolutfehler, z. B. wegen der Extinktion, behaftet ist. Die grösste Auslängung wies das Sauerstoffmaximum der SnO_2 -Projektion auf. Doch selbst hier war die scheinbare Differenz der Temperaturfaktoren zwischen der Richtung grösster und kleinster Schwingung nur $\Delta B = 0,02 \text{ \AA}^2$. Der Zuverlässigkeitsindex ($R = \sum |F_o| - |F_c| \div \sum |F_o|$) für die verschiedenen Strukturen ist in Tabelle 5 angegeben. Bei R_1 blieben die nicht beobachteten Reflexe unberücksichtigt, während sie in die Berechnung von R_2 eingeschlossen worden sind.

Tabelle 4. F_o und F_c Werte

	Rutil		Zinnstein		Sellaite			GeO ₂	
hko	F _o	F _c	F _o	F _c	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c
200	13,1	13,0	57,0	59,7	3,2	-2,7	200	33,5	32,6
400	16,9	18,2	51,9	53,8	12,2	12,0	400	39,0	35,0
600	13,5	13,8	46,8	46,7	8,0	7,2	110	52,5	56,3
800	4,3	4,0	30,6	30,9	(0,4)	0,0	210	16,1	11,6
10,0,0	7,4	6,8	32,0	32,5	3,6	3,2	310	33,5	35,2
12,0,0	2,1	2,0	18,9	19,4	(0,3)	0,4	410	17,7	-9,3
110	36,2	34,6	84,5	86,1	20,8	21,3	510	23,7	30,1
210	10,4	11,0	14,7	12,4	12,7	12,7	220	51,1	50,9
310	15,8	17,3	55,7	56,2	8,0	8,4	320	(5,0)	-3,8
410	7,5	-8,1	10,3	-9,5	9,2	-9,4	420	30,8	30,0
510	14,7	15,5	47,7	48,8	9,4	9,9	520	(4,2)	-1,1
610	3,7	4,3	5,4	5,5	4,7	4,3	330	44,5	39,4
710	7,4	8,0	36,6	38,5	2,6	2,6	430	(5,3)	4,0
810	(0,7)	-1,1	(3,0)	-1,4	0,9	-1,3	440	19,3	25,0
910	5,9	5,8	31,9	32,4	2,3	2,1	101	38,0	41,9
10,1,0	(0,7)	-0,8	(3,0)	-1,9	(0,4)	-0,3	301	47,9	48,5
11,1,0	4,8	3,9	25,0	25,1	1,3	1,4	501	16,3	18,8
12,1,0	1,4	1,2	(2,2)	3,2	(0,3)	0,6	111	21,3	-17,6
220	32,7	30,4	69,8	72,5	22,0	24,2	211	45,3	46,8
320	3,0	-3,2	5,0	-3,8	4,2	-4,1	311	8,7	5,4
420	15,2	14,2	50,0	49,7	6,4	6,6	411	29,2	30,9
520	(0,5)	-0,8	(2,3)	-1,1	(0,3)	-0,4	511	(4,2)	1,6
620	7,7	8,5	40,8	39,1	3,0	3,0	221	(4,7)	-6,0
720	1,1	2,1	(2,8)	3,2	1,3	1,6	321	26,4	27,0
820	9,8	9,1	38,1	39,8	5,1	4,5	421	5,8	5,7
920	1,6	-1,7	(3,1)	-3,4	1,0	-1,3	521	24,8	30,4
10,2,0	2,8	2,9	24,8	24,7	(0,4)	0,3	331	(5,5)	-2,1
11,2,0	(0,6)	0,8	(2,7)	1,9	(0,3)	0,6	431	24,3	27,6
12,2,0	3,1	3,1	20,0	21,7	1,4	1,3	002	55,4	54,0
330	21,9	22,2	56,6	58,0	16,0	15,8	202	31,4	27,3
430	3,1	3,3	4,7	4,1	4,2	4,1	402	26,6	29,0
530	6,6	6,9	39,7	37,1	1,5	0,7	112	38,6	39,1
630	1,3	-1,8	(2,7)	-2,6	2,5	-2,1	212	14,2	6,9
730	10,3	10,3	41,9	41,7	5,7	5,0	312	27,7	28,4
830	(0,7)	0,5	(3,1)	0,6	(0,4)	0,6	412	7,6	-7,4
930	5,5	5,2	33,0	31,0	1,4	1,6	222	40,0	38,3
10,3,0	(0,7)	0,4	(2,9)	1,0	(0,3)	0,2	322	2,9	-2,8
11,3,0	2,2	2,3	21,0	20,4	(0,3)	0,6	422	23,4	24,6
12,3,0	-	-	(2,0)	-1,6	(0,2)	-0,3	332	28,3	32,8
440	11,5	12,0	46,4	45,2	6,0	6,0	103	27,7	26,3
540	(0,6)	1,0	(2,6)	1,5	(0,3)	0,4	303	30,0	31,9
640	9,0	8,9	40,8	39,8	4,8	3,8	113	(5,3)	-7,5
740	2,1	-2,7	(3,0)	-4,5	1,7	-1,9	213	30,4	29,5
840	5,5	5,5	33,0	31,9	1,0	1,6	313	2,9	3,4
940	2,2	2,3	5,3	4,6	1,3	1,7	223	3,0	-3,3
10,4,0	4,2	3,8	25,8	25,9	1,5	1,6			
11,4,0	1,4	-1,0	(2,5)	-2,7	0,9	-0,8			
12,4,0	-	-	18,0	19,2	0,8	0,7			
550	13,7	12,9	44,2	45,5	8,0	7,4			
650	(0,7)	-0,6	(2,9)	-1,0	(0,4)	-0,3			
750	4,7	4,6	30,6	31,3	(0,4)	0,5			
850	(0,7)	0,1	(3,1)	0,3	(0,4)	0,1			
950	4,5	4,5	27,8	27,1	1,5	1,7			
10,5,0	(0,6)	0,1	(2,7)	0,3	(0,3)	0,0			
11,5,0	3,7	3,5	21,7	23,6	1,6	1,8			
660	8,0	7,3	33,4	35,8	2,8	2,8			
760	1,6	1,8	(3,1)	3,5	1,4	1,4			
860	4,2	3,6	26,3	26,2	0,7	1,0			
960	1,4	-1,5	(2,8)	-3,5	1,1	-1,2			
10,6,0	4,0	3,7	24,3	24,1	1,7	1,5			
11,6,0	-	-	(1,9)	2,2	0,8	0,6			
770	6,5	5,6	31,3	30,2	2,4	2,5			
870	(0,7)	-0,5	(2,9)	-1,0	0,6	-0,4			
970	3,3	3,1	24,5	23,2	1,3	1,0			
10,7,0	-	-	(2,1)	-1,3	(0,2)	-0,1			
880	5,6	4,6	27,5	26,8	2,5	2,1			
980	-	-	(2,2)	1,0	(0,2)	0,4			
10,8,0	-	-	16,0	15,8	-	-			
990	-	-	17,2	18,7	-	-			

Tabelle 5. R -Werte

	R_1	R_2
TiO ₂	0,066	0,076
SnO ₂	0,034	0,055
MgF ₂	0,078	0,093
GeO ₂	0,092	0,103

Beim GeO₂ gilt R für alle F_{hkl} bei den drei übrigen Verbindungen nur für F_{hk0} . Der relativ hohe R -Wert des Sellaits ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil der Interferenzen zu schwach war, um photometriert zu werden und nur visuell geschätzt werden konnte. Auch tritt beim Sellaite ein Fall von Umweganregung

auf: die (220)- und die (310)-Reflexion täuschen einen zu starken (530)-Reflex vor. Bei approximativer Berücksichtigung der Umwegenregung wird $R_1=0,069$ und $R_2=0,086$.

Ergebnisse

In der Tabelle 6 sind die endgültigen Parameterwerte und ihre mittleren Fehler σ_x nach Lipson & Cochran (1953) zusammengestellt. Unter x_1 sind die Parameterwerte aufgeführt, die bei Gleichheit aller 6 $A-B$ -Abstände im AB_6 -Oktaeder gelten würden.

Tabelle 6. *Endgültige Parameterwerte*

	x	σ_x	x_1
TiO ₂	0,306	$\pm 0,001$	0,302
SnO ₂	0,307	$\pm 0,001$	0,307
MgF ₂	0,303	$\pm 0,001$	0,304
GeO ₂	0,307	$\pm 0,004$	0,303

Die mit den experimentell bestimmten Parametern berechneten Atomabstände und Bindungswinkel sind der Tabelle 7 zu entnehmen. Besonders interessant sind die Längenunterschiede zwischen den Bindungen $(A-B)_1$ und $(A-B)_2$. Bedient man sich der Bezeichnungsweise von Cruickshank (1949) so ist dieser Unterschied beim SnO₂ und beim GeO₂ nur als 'not significant' zu bezeichnen. Beim MgF₂ kann er als 'possibly significant' bezeichnet werden. Beim TiO₂ dagegen ist der Unterschied in der Länge dieser beiden Bindungen deutlich als 'highly significant' gekennzeichnet. Damit ist erstmals eindeutig der experimentelle Beweis erbracht, dass im Rutil parallel der c -Achse Ketten von TiO₂ angedeutet sind. Die Entfernung Ti-O innerhalb einer solchen Kette ist um 2% kürzer als der Ti-O-Abstand zwischen Gitterbausteinen, die verschiedenen Ketten angehören. Dieses Ergebnis bleibt auch dann gültig, wenn man ein grösseres σ_x annimmt, z. B. $\sigma_x = 0,002$. Doch ist ein so grosser Fehler sehr unwahrscheinlich, denn σ_x gibt nach Lipson & Cochran (1953) die obere Grenze des mittleren Fehlers an. Ausserdem ist schon der angegebene Wert von 0,001 nach oben aufgerundet. Nach Theorien (z. B. Lennard-Jones & Dent, 1927), die den freien Parameter von Verbindungen des Rutiltyps unter der Annahme einer rein heteropolaren Bindung zu berechnen versuchten, müsste jedoch das x des Rutils einen kleineren Wert ($\sim 0,302$) besitzen. Im

Hinblick auf das Ergebnis beim Rutil sind diese Theorien erweiterungsbedürftig.

Dass im TiO₂ keine rein ionogene Bindung vorliegen kann, vermuteten schon Ewald, Kratzer & Citron (1920), als sich bei der Deutung des Lauebildes von Rutil Schwierigkeiten ergaben. Auch die Erklärung der hohen Dielektrizitätskonstanten des Rutils ist nach Eucken & Büchner (1934) nur möglich, wenn man einen stark homöopolaren Bindungsanteil im Rutil annimmt.

Der x -Wert des SnO₂ widerspricht einer rein heteropolaren Auffassung der Struktur nicht. Doch da sich aus den gleichen Bindungslängen allein kein Anhaltspunkt für den Bindungscharakter finden lässt, würde hier nur eine sehr genaue dreidimensionale Elektronendichtebestimmung weiterführen können. — Dass beim MgF₂ $(A-B)_1$ ein wenig kürzer als $(A-B)_2$ zu sein scheint, wäre bei der Annahme einer rein heteropolaren Struktur qualitativ verständlich. Eine durch den kurzen $(B-B)_2$ -Abstand bewirkte Abstossung der starren Fluor-Ionen könnte sich auf diese Weise bemerkbar machen. — Die Ungenauigkeit in der Bestimmung von $x(\text{GeO}_2)$ gestattet es nicht über den Bindungscharakter dieser Verbindung irgend etwas auszusagen.

Zusatz bei der Korrektur, 2. Mai 1956. — Während der Drucklegung erfuhr ich von der Arbeit von Cromer & Herrington (1956). Das Ergebnis dieser Autoren für den Rutil stimmt in den Grenzen der Messgenauigkeit mit dem hier angegebenen überein.

Herrn Prof. Dr J. Zemann danke ich herzlichst für mannigfache Anregungen und seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit, insbesondere für viele klärende Diskussionen. Herrn Prof. Dr C. W. Correns gilt mein Dank für die freundliche Erlaubnis zur Benutzung des Registrierphotometers. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die dem Institut zur Verfügung gestellten apparativen Hilfsmittel.

Literaturverzeichnis

- ARKEL, A. E. VAN (1925). *Physica*, **5**, 162.
 BAUR, W. H. (1955). *Naturwissenschaften*, **42**, 295.
 BEEVERS, C. A. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 670.

Tabelle 7. *Atomabstände und Winkel*

Atomabstand bzw. Bindungswinkel	Anzahl der Abstände bzw. Winkel	TiO ₂	SnO ₂	MgF ₂	GeO ₂
$(A-B)_1$ (Å)	4	$1,944 \pm 0,004$	$2,052 \pm 0,005$	$1,997 \pm 0,005$	$1,87 \pm 0,02$
$(A-B)_2$ (Å)	2	$1,988 \pm 0,006$	$2,056 \pm 0,007$	$1,982 \pm 0,007$	$1,91 \pm 0,03$
$(B-B)_1$ (Å)	8	$2,780 \pm 0,002$	$2,905 \pm 0,003$	$2,814 \pm 0,003$	$2,67 \pm 0,02$
$(B-B)_2$ (Å)	2	$2,520 \pm 0,012$	$2,586 \pm 0,014$	$2,577 \pm 0,014$	$2,40 \pm 0,06$
$(B-B)_3 = c$ (Å)	2	$2,959 \pm 0,002$	$3,185 \pm 0,001$	$3,052 \pm 0,003$	$2,860 \pm 0,003$
$(B-A-B)_1$ (°)	2	80,8	78,0	80,4	80
$(B-A-B)_2$ (°)	2	99,2	102,0	99,6	100
$(B-A-B)_3$ (°)	8	90,0	90,0	90,0	90,0

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, I. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- BOND, W. L. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 344.
- BRADLEY, A. J. & JAY, A. H. (1932). *Proc. Phys. Soc., Lond.* **44**, 563.
- BRAGG, W. L. & DARBYSHIRE, J. A. (1932). *Trans. Faraday Soc.* **28**, 532.
- BRILL, R., HERMANN, C. & PETERS, C. (1943). *Ann. Phys., Lpz.* (5), **42**, 357.
- BUCKLEY, H. E. & VERNON, W. S. (1925). *Phil. Mag.* (6), **49**, 945.
- CROMER, D. T. & HERRINGTON, K. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4708.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
- EUCKEN, A. & BÜCHNER, A. (1934). *Z. phys. Chem. B*, **27**, 321.
- EWALD, P. P., KRATZER, A. & CITRON, L. (1920). *Verh. dtsh. phys. Ges.* (3), **1**, 33.
- FERRARI, A. (1925). *R. C. Accad. Lincei.* **1**, 664.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1932). *Z. phys. Chem. B*, **17**, 172.
- GREENWOOD, G. (1924). *Phil. Mag.* (6), **48**, 654.
- HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
- HUGGINS, M. L. (1926). *Phys. Rev.* (2), **27**, 638.
- LAUBENGAYER, A. W. & MORTON, G. S. (1932). *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 2303.
- LEGRAND, C. & DELVILLE, J. (1953). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **236**, 944.
- LENNARD-JONES, J. E. & DENT, B. M. (1927). *Phil. Mag.* (7), **3**, 1204.
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*. London: Bell.
- NIGGLI, P. (1921). *Z. Kristallogr.* **56**, 119.
- PAULING, L. & SHERMAN, J. (1932). *Z. Kristallogr.* **81**, 1.
- QURASHI, M. M. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 310.
- TOKODY, L. (1927). *Math. term. Ért.* **44**, 247.
- VEGARD, L. (1916). *Phil. Mag.* (6), **32**, 65.
- VIERVOLL, H. & ÖGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.

Acta Cryst. (1956). **9**, 520

A Comparison of Various Commercially Available X-ray Films*

(Received 6 February 1956)

The speeds for Cu and Mo radiation, the fog density, the granularity, the absorption of Cu radiation, and the density versus X-ray exposure curve have been determined for forty-one commercially available types of X-ray film. The results are tabulated and a short description is given of the experimental procedure followed.

1. Introduction

Manufacturers of X-ray film describe in their brochures only the properties of their own films; moreover, the information given is usually rather qualitative. Consequently, X-ray crystallographers commonly choose their X-ray film in the absence of reliable information about the relative merits of the various types of film which are commercially available. To the Commission on Crystallographic Apparatus of the International Union of Crystallography it therefore seemed desirable to have the properties of X-ray films of different makes and types compared.

Grants from the UNESCO and the International Union of Crystallography made it possible to realize this project. It has been carried out in the Laboratory of Inorganic and Physical Chemistry of the University of Groningen, The Netherlands, under the supervision of D. W. Smits and E. H. Wiebenga. Most of the experimental work was done by A. A. de Sturler, part of it by W. Drenth. Assistance in the computational work was rendered by A. P. Mosterman and H. Schürer.

Forty-one different types of X-ray film were collected and examined; four of these films were single coated. Some types of film were supplied directly by the manufacturers; others were obtained through the usual commercial channels.

2. Experimental

(a) Intensity scales

Most film samples had an approximate size of 13×18 cm. As shown in Fig. 1, there were printed on each film:

- (i) A set of 35 equally exposed spots, which were made using Mo radiation.
- (ii) Two sets of two identical intensity scales, each scale consisting of 20 circular spots with diameters of 2 mm., of which the exposures formed an arithmetical series. One of the two sets of intensity scales was made with Mo radiation, the other set with Cu radiation.

The equal exposures were obtained in the following way. The film was mounted between two brass plates, one of which was provided with a series of 35 holes.

* This paper describes the results of an investigation sponsored by the Commission on Crystallographic Apparatus of the International Union of Crystallography.